

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

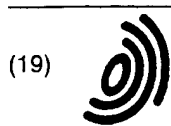
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 1 260 603 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
27.11.2002 Patentblatt 2002/48

(51) Int Cl.7: **C23C 14/02**, C23C 14/06,  
C23C 14/35

(21) Anmeldenummer: 02011204.1

(22) Anmeldetag: 21.05.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 21.05.2001 DE 10124749

(71) Anmelder:  
• Münz, Wolf-Dieter  
Sheffield S7 1SL (GB)  
• Ehasarian, Arutjun P.  
Sheffield, S2 5LZ (GB)

• Hovsepiar, Papken Eh., Dr.  
Sheffield, S2 5 LZ (GB)

(72) Erfinder:  
• Münz, Wolf-Dieter  
Sheffield S7 1SL (GB)  
• Ehasarian, Arutjun P.  
Sheffield, S2 5LZ (GB)  
• Hovsepiar, Papken Eh., Dr.  
Sheffield, S2 5 LZ (GB)

(74) Vertreter: Manitz, Finsterwald & Partner GbR  
Postfach 31 02 20  
80102 München (DE)

(54) **Kombiniertes Beschichtungs-Verfahren, magnetfeldunterstützte  
Hochleistungs-Impuls-Kathodenzerstäubung und unbalanziertes Magnetron**

(57) Ein PVD-Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei das Substrat im Dampf einer gepulsten magnetfeldgestützten Kathodenzerstäubung vorbehandelt wird, während der Vorbehandlung zur Magnetfeldunterstützung eine Magnetfeldanordnung nach Art der Magnetronkathode benutzt wird mit einer Stärke der

Horizontalkomponente vor dem Target von 100 bis 1500 Gauss, nach der Vorbehandlung eine Weiterbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung erfolgt und die Leistungsdichte der gepulsten Entladung bei der Vorbehandlung über 1000 W.cm<sup>-2</sup> liegt.

EP 1 260 603 A2

## Beschreibung

[0001] Die Kombination von kathodischer Bogenentladung und unbalanciertem Magnetron [1,2] zur Beschichtung von Werkzeugen und Bauteilen, die einem verstärkten Verschleiss ausgesetzt sind, haben sich in der industriellen Anwendung als sehr erfolgreich erwiesen [3]. Die im Dampf der kathodischen Bogenentladung erzeugten, mehrfach ionisierten Metallionen werden zur niederenergetischen Ionenimplantation benutzt, typische Beschleunigungs Spannung am Substrat: 1,2 kV, um ideale Bedingungen für ausgezeichnete Schichthaftung zu erzeugen. In speziellen Fällen kann sogar lokalisiertes epitaktisches Schichtwachstum erreicht werden [4]. Dabei hat sich der Beschuss der Substratoberfläche mit Cr-Ionen als besonders erfolgreich erwiesen [5], da einerseits ausgezeichnete Haftfestigkeiten erreicht werden und andererseits die als unerwünschtes Nebenprodukt auftretenden Makroteilchen ("Droplets"), sich als klein erweisen im Vergleich zu Makroteilchen die bei der kathodische Bogenentladung von Materialien mit niedrigerem Schmelzpunkt entstehen z.B. Ti oder TiAl [6].

[0002] Während in vielen Anwendungsbereichen der Werkzeugbeschichtung diese Makroteilchen, die sich während der Beschichtung mit dem unbalancierten Magnetron zu wesentlich vergrößerten Wachstumsdefekten weiterbilden, eine untergeordnete Rolle spielen, gewinnen sie erhebliche Bedeutung, wenn es um Korrosionsschutz geht [7] oder wenn es sich z.B. um Trockenbearbeitung von gehärteten Formstählen (HRC - 60) geht, wo die Schichtrauigkeit und die Porenfreiheit eine erhebliche Rolle spielen.

[0003] Bisher war im Bereich der industriellen PVD Beschichtung die Erzeugung hoher Metallionendichten verfahrensmässig nur mit Hilfe der kathodischen Bogenentladung praktikabel. Andererseits gewinnt die magnetfeldunterstützte Impuls-Kathodenzerstäubung zusehends an Bedeutung. Bei Anwendung von Leistungsdichten grösser 1000 W.cm<sup>-2</sup> gelingt es Metaldämpfe zu erzeugen in denen bis zu 60% der Metallatome ionisiert sind [8]. Dieser Wert ist vergleichbar mit Ionisierungsgraden von Metaldämpfen in der kathodischen Bogenentladung. Fig.1 zeigt ein optisches Emissions-Spektrum eines Plasmas erzeugt in einer derartigen

[0004] Impulsentladung, mit Cr als Target, mit einer Leistungsdichte von 3000 W.cm<sup>-2</sup>, einer Spitzenspannung von 1200 V, einer Pulsdauer von 50 µs und einem Pulsintervall von 20ms. Der entscheidende Vorteil dieser Art von Metallionenerzeugung liegt darin, dass dabei keine Makroteilchen ("Droplets") entstehen und die Ausbildung von Wachstumsdefekten als Folge der Keimbildung durch Makroteilchen verhindert wird.

[0005] Erfindungsgemäss wird nun der Anteil der kathodischen Bogenentladung als Element der ABS Technik ersetzt durch eine magnetfeldgestützte Hochleistungs-Impuls-Kathodenzerstäubungsquelle, Dabei bleiben die Prozesse unverändert, die sich während der

Vorbehandlung am Substrat abspielen. Die negativen Beschleunigungsspannungen notwendig zu Erzielung von Ätz-Effekten und Ionenimplantation bleiben unverändert und liegen typischerweise zwischen 0.5 und 1.5 kV. Bei der Präparation von Werkzeugstahl oder Hartmetall mit Cr-Ionen bleibt die Beschleunigungsspannung (negative Biasspannung) unverändert bei -1.2 kV [4]. Die darauffolgende Beschichtung mit dem unbalancierten Magnetron im ungepulsten Betrieb bleibt ebenso unverändert, da konventionelle Stromversorgungen eine effizientere Energieausbeute und niedrigere Gerätekosten versprechen.

[0006] Es liegen bereits eine Reihe von Veröffentlichungen über gepulste Stromversorgungen zum Betrieb von Kathodenzerstäubungsquelle vor. Eine typische Anordnung ist in [9] beschrieben, Diese Quelle ist jedoch ausschliesslich zur Beschichtung und nicht zur Vorbehandlung von Substraten entwickelt worden.

## Literatur

### [0007]

[1] H. Wesemeyer, Patent Anmeldung, Arc/Magnetron. 1989

[2] W.-D. Münz, C. Schönhahn, H. Paritong, I.J. Smith, Le Vide, No, 297, Vol.3/4, 2000, p. 205-223

[3] W.-D. Münz, I.J. Smith, SVC, 42<sup>nd</sup> Ann. Tech. Conf. Proc., Chicago, IL, April 17-22, 1999, p. 350-356

[4] C. Schönhahn, L.A. Donohue, D.B. Lewis, W.-D. Münz, R.D. Twisten, I. Petrov, Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.18, Iss.4. 2000, p. 17181723

[5] W.-D. Münz, Patent Anmeldung Cr-Ätzen, 1995 (?)

[6] W.-D. Münz, I.J. Smith, D.B. Lewis, S. Creasy, Vacuum, Vol. 48, Iss. 5, 1997, p. 47 481

[7] H.W. Wang, M.M. Stark, S.B. Lyon, P. Hovsepian, W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol., 126, 2000, p. 279-287

[8] A.P. Ehasarian, K.M. Macak, R. New, W.-D. Münz, U. Helmersson, paper to be presented at the 48<sup>th</sup> International Symposium, IUVSTA 15<sup>th</sup> International Vacuum Congress, Oct/Nov 2001, San Francisco, CA, USA

[9] V. Kouznetsov, PCT Anmeldung W098/40532. EP 1038045

## Patentansprüche

1. PVD-Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei das Substrat im Dampf einer gepulsten magnetfeldgestützten Kathodenzerstäubung vorbehandelt wird und dass während der Vorbehandlung zur Magnetfeldunterstützung eine Magnetfeldanordnung nach Art der Magnetronkathode benützt wird mit einer Stärke der Horizontalkomponente vor dem Target von 100 bis 1500 Gauss und dass nach der Vorbehandlung eine Weiterbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung erfolgt **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leistungsdichte der gepulsten Entladung bei der Vorbehandlung über 1000 W.cm<sup>-2</sup> liegt.
2. Verfahren **dadurch gekennzeichnet** dass die Leistungsdichte bevorzugterweise im Bereich von 2000 bis 3000 W.cm<sup>-2</sup> liegt.
3. Verfahren **dadurch gekennzeichnet** dass die Pulsdauer zwischen 10 und 1000 µs liegt und dass der Pulsintervall zwischen 0.2 ms und 1000 s beträgt.
4. Verfahren **dadurch gekennzeichnet** dass die Pulsdauer bevorzugterweise bei 50 µs und der Pulsintervall 20 ms liegt.
5. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die Entladung nach Art der Magnetronentladung über die Kathodenfläche verteilt ist und dabei mindest 50% der Fläche ausfüllt.
6. Verfahren nach Anspruch 5 **dadurch gekennzeichnet**, dass sich die Entladung über 70-90% der Kathodenfläche ausdehnt.
7. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die durchschnittliche gepulste Entladungsstromdichte kleiner 10 A.cm<sup>-2</sup> beträgt.
8. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die lokale maximale gepulste Entladungsstromdichte unter 100 A.cm<sup>-2</sup> beträgt.
9. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die erzeugten Pulse eine Spitzenspannung von 0.5 bis 2.5 kV betragen.
10. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorbehandlung mit magnetfeldunterstützter Kathodenzerstäubung in nichtreaktive Atmosphäre, z.B. Ne, Ar, Kr, oder Xe mit Targets aus Cr, V, Ti, Zr, Mo, W, Nb, Ta erfolgt.
11. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorbehandlung mit Ar in Druckbereich 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-1</sup>

bar stattfindet.

12. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorbehandlung mit Ar 10<sup>-3</sup> mbar stattfindet.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substrate während der Vorbehandlung im Bereich von 0.5 bis 1.5 kV negativ vorgespannt sind und zwar derart, dass ein Ätz- bzw. Reinigungsprozess und gleichzeitig ein Ionenimplantationsprozess ausgelöst wird (ABS Technik).
14. Verfahren nach Anspruch 13 **dadurch gekennzeichnet**, dass die negative Vorspannung gepulst ist mit Pulsbreiten 2 µs to 20 ms und einem Pulsintervall von ebenfalls 2 µs to 20 ms.
15. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung mit Kathodenzerstäubung aus den Nitriden TiN, ZrN, TiAlN, TiZrN, TiWN, TiNbN, TiTaCN, TiBN oder aus den Karbonitriden TiCN, ZrCN, TiAlCN, TiZrCN, TiVCN, TiNbCN, TiTaCN, TiBCN besteht.
16. Verfahren nach Anspruch 15 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung 0.1 bis 5 at% der seltenen Erden Sc, Y, La, Ce enthalten.
17. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtungen aus feinen (nanoscale) Viellschichten bestehen mit einer Periodizität von 1 bis 10 nm aus die Gruppe TiN/TiAlN, TiN/VN, TiN/NbN, TiN/TaN, TiN/ZrN, TiAlN/CrN, TiAlN/ZrN, TiAlN/VN, CrN/NbN, CrN/TaN, CrN/TiN, Cr/C, Ti/C, Zr/C, V/C, Nb/C, Ta/C.
18. Verfahren nach Anspruch 16 **dadurch gekennzeichnet**, dass eine der angeführten Einzelschichten 0.1 bis 5 at% der seltenen Erden Sc, Y, La, Ce enthält.
19. Verfahren nach Anspruch 16 **dadurch gekennzeichnet**, dass beide der angeführten Einzelschichten 0.1 bis 5 at% der seltenen Erden Sc, Y, La oder Ce enthalten,
20. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass die bei der Beschichtung angewandte Kathodenzerstäubung nach Art des unbalanzierten Magnetrons erfolgt.
21. Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass für die Vorbehandlung und Beschichtung identische Kathoden und identische Magnetfeldanordnungen benützt werden.
22. Verfahren nach Anspruch 21 **dadurch gekennzeichnet**

zeichnet, dass individuelle Anpassungen der Magnetfeldstärke zur Optimierung der Vorbehandlung und Beschichtung durch Einstellung des Abstands der Magnetanordnung von der Targetoberfläche bewerkstelligt wird,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

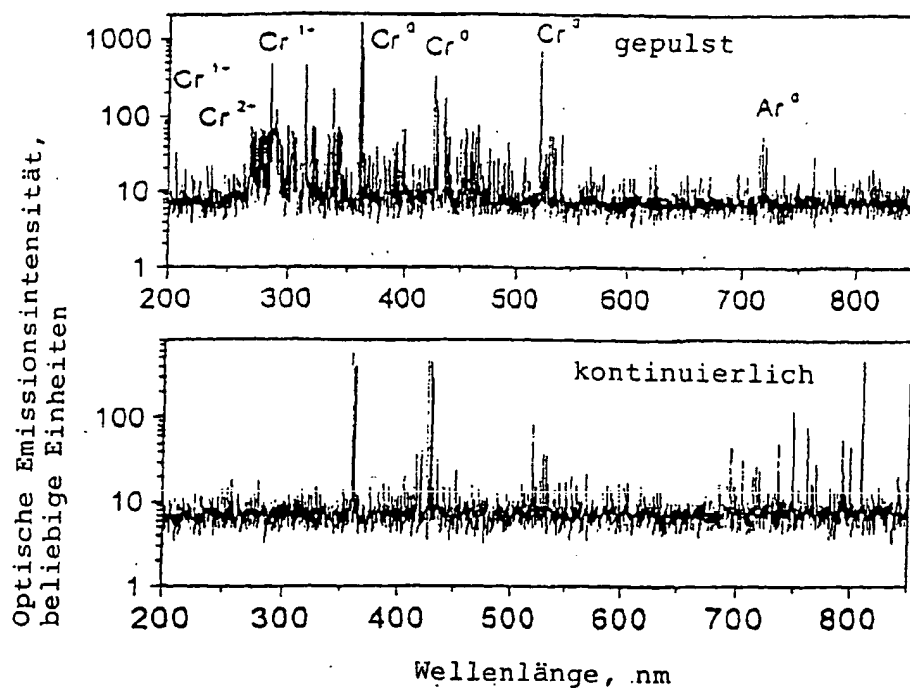


Fig. 1 Vergleich zwischen durch hochleistungs-  
gepulstes Sputtern und kontinuierliches Sputtern  
erzeugte optische Emission von Plasmen bei einer  
mittleren Leistung von 100 W.